

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-026657

(43)Date of publication of application : 25.01.2000

(51)Int.Cl.

C08L 9/00
 C08K 3/36
 C08K 5/06
 C08K 7/02
 C08L 7/00
 // B60C 1/00
 B60C 15/06
 (C08L 7/00
 C08L 71:02)

(21)Application number : 10-193023

(71)Applicant : SUMITOMO RUBBER IND LTD

(22)Date of filing : 08.07.1998

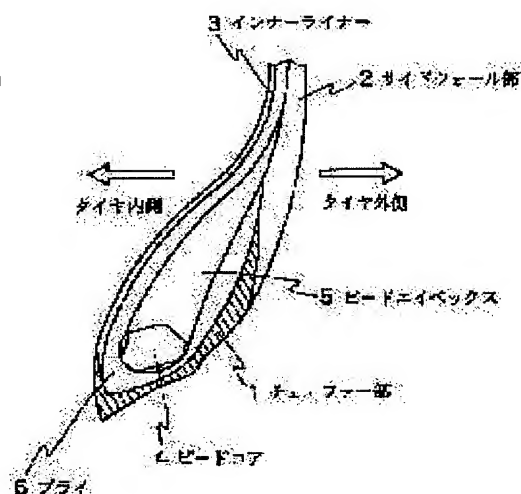
(72)Inventor : KITAMURA TAKAKO
 MATSUO TOSHIKI

(54) BEAD SECTION-REINFORCING RUBBER COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain bead section-reinforcing rubber compositions with a small permanent set and a small change in hardness after traveling.

SOLUTION: Bead section-reinforcing rubber composition comprises 100 pts.wt. rubber component composed of a natural rubber and a butadiene rubber with a content of the butadiene rubber of not less than 40 wt.% and 1-20 pts.wt. silica, at the same time, without containing any silane coupling agent or 100 pts.wt. rubber component composed of a butadiene rubber containing 1,2-syndiotactic polybutadiene fibers and a natural rubber with a content of the butadiene rubber containing 1,2-syndiotactic polybutadiene fibers of not less than 40 wt.% and 1-25 pts.wt. silica, at the same time, without containing any silane coupling agent.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-26657

(P2000-26657A)

(43) 公開日 平成12年1月25日 (2000.1.25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 0 8 L	9/00	C 0 8 L 9/00	4 J 0 0 2
C 0 8 K	3/36	C 0 8 K 3/36	
	5/06	5/06	
	7/02	7/02	
C 0 8 L	7/00	C 0 8 L 7/00	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-193023

(22) 出願日 平成10年7月8日 (1998.7.8)

(71) 出願人 000183233

住友ゴム工業株式会社

兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号

(72) 発明者 北村 多嘉子

奈良県生駒郡平群町椿台4丁目4-10

(72) 発明者 松尾 俊朗

兵庫県加古川市平岡町二俣528-4

(74) 代理人 100065226

弁理士 朝日奈 宗太 (外1名)

Fターム (参考) 4J002 AC011 AC031 CH022 DJ016

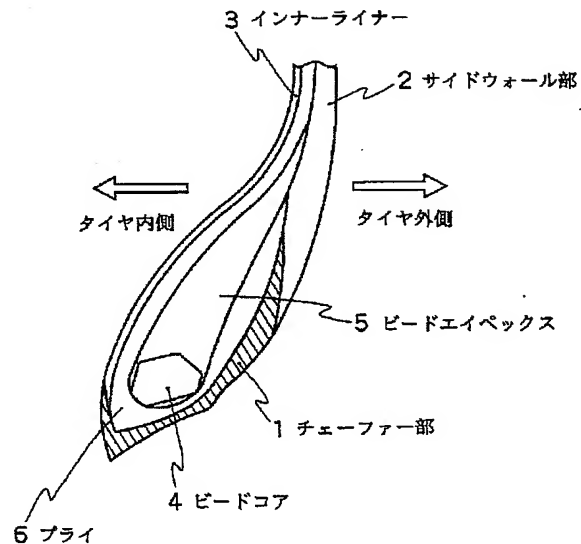
GN01

(54) 【発明の名称】 ビード部補強用ゴム組成物

(57) 【要約】

【課題】 永久変形および走行後の硬度変化が小さいビード部補強用ゴム組成物を得ること。

【解決手段】 天然ゴムとブタジエンゴムとからなり、ブタジエンゴムを40重量%以上含有するゴム成分100重量部に対して、シリカ1~20重量部を含み、かつシランカップリング剤を含まないビード部補強用ゴム組成物。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 天然ゴムとブタジエンゴムとからなり、ブタジエンゴムを 40 重量%以上含有するゴム成分 100 重量部に対して、シリカ 1～25 重量部を含み、かつシランカップリング剤を含まないビード部補強用ゴム組成物。

【請求項 2】 1, 2-シンジオタクチックポリブタジエン繊維を含むブタジエンゴムと天然ゴムとからなり、1, 2-シンジオタクチックポリブタジエン繊維を含むブタジエンゴムを 40 重量%以上含有するゴム成分 100 重量部に対して、シリカ 1～25 重量部を含み、かつシランカップリング剤を含まないビード部補強用ゴム組成物。

【請求項 3】 さらにポリエチレングリコール 1～10 重量部を含んでなる請求項 1 または 2 記載のビード部補強用ゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、タイヤのビード部を補強するために用いるゴム組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から、たとえばトラック・バス用タイヤは、ファーストラ이프の終了後に、摩耗したトレッド面を削り、新たにトレッドゴムを設けて（リトレッド）再使用されているが、ファーストラ이프の終了後、トレッド以外の部分に異常がないことが要求されている。

【0003】しかし、近年の車両の大型化、積載量の増加、高速走行化により、特にトラック・バス用タイヤのビード部のチェーファーマー部分（タイヤとリムが擦れる部分）は、熱の影響や機械的疲労を受けるため、耐久性、耐疲労性、適切な硬度が求められている一方、ファーストラ이프の終了後の硬度上昇が大きく、セカンドライフ時においてリム組をする際に欠けてしまうという問題があった。

【0004】また、タイヤのビード部のチェーファーマー部分を構成するゴム組成物の硬度は、下げすぎるとビードの変形を引き起こしてしまうために好ましくなく、上げすぎると新品時においてもリム組をする際にチェーファーマー部分が欠けてしまう。

【0005】この点、たとえばビード部補強用ゴム組成物が含むカーボンブラックの種類や量を制御すること、ゴム成分として結晶性のあるポリマーを用いることなどが行なわれてきたが、走行による硬度上昇は充分には抑制できていない。

【0006】さらに、たとえば特開平 9-302146 号、特開平 9-302149 号および特開平 3-197207 号各公報には、高硬度で耐破壊性、耐トウ欠け性、耐リムずれ性などに優れるビード部補強用ゴム組成物が開示されているが、シランカップリング剤を必須成

分として含んでいるために、コストが高く、硬度は向上するがシランカップリング剤の種類によっては経時変化が大きくなり、ビード変型が大きいという問題があり、走行後の硬度変化の抑制も充分ではなかった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】以上の事実を鑑み、本発明の目的は、走行後の硬度変化が小さく、さらに永久変形の小さいビード部補強用ゴム組成物を得ることにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、天然ゴムとブタジエンゴムとからなり、ブタジエンゴムを 40 重量%以上含有するゴム成分 100 重量部に対して、シリカ 1～25 重量部を含み、かつシランカップリング剤を含まないビード部補強用ゴム組成物に関する。

【0009】また、本発明は 1, 2-シンジオタクチックポリブタジエン繊維を含むブタジエンゴムと天然ゴムとからなり、1, 2-シンジオタクチックポリブタジエン繊維を含むブタジエンゴムを 40 重量%以上含有するゴム成分 100 重量部に対して、シリカ 1～25 重量部を含み、かつシランカップリング剤を含まないビード部補強用ゴム組成物にも関する。

【0010】これらの場合、さらにポリエチレングリコール 1～10 重量部を含んでなるのが好ましい。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明のゴム組成物を構成するゴム成分は、天然ゴム（NR）およびブタジエンゴム（BR）とからなる。これは、硬度変化の抑制や低発熱性およびビード変型の抑制などのメリットが大きいという理由によるものである。

【0012】また、低発熱性と硬度維持という点から、前記ゴム成分の 40 重量%以上は BR である。かかるゴム成分のすべてが BR であってもよい。さらに、工程でのゴムの生地などの押し出し性能の点から、好ましくは前記ゴム成分の 20～80 重量%、押し出し形状の安定化という点から、特に好ましくは前記ゴム成分の 30～70 重量%が BR である。

【0013】さらに、前記 BR は、硬さを維持したうえで伸びが出るという点、永久変形が小さいという点、走行による経時変化が小さいという点、および押し出し特性が良好であるという点から、1, 2-シンジオタクチックポリブタジエン繊維を含むのが好ましい。この場合、1, 2-シンジオタクチックポリブタジエン繊維の含有量は、BR と 1, 2-シンジオタクチックポリブタジエン繊維の合計量の 6～17 重量%であればよい。これは、6%より少なくなると硬度が低下し、期待した性能が得られず、17 重量%より多くなると加工性に劣るからである。また、10～15 重量%であるのが好ましい。

【0014】また、本発明のゴム組成物において 1, 2

ーシンジオタクチックポリブタジエン繊維を含むBRを用いる場合の配合割合は、1、2ーシンジオタクチックポリブタジエン繊維とBRの合計量が、BR単独の場合について前述した範囲にあればよい。

【0015】本発明において用いることのできる1、2ーシンジオタクチックポリブタジエン繊維を含むBRとしては、たとえば宇部興産(株)製のVCR-303、412、617などがあげられる。

【0016】つぎに、本発明において用いるシリカとしては、従来からタイヤの分野において用いられているものであれば特に制限はないが、たとえばゴム組成物中へのシリカの分散性(易分散)という点からBET比表面積が60~250m²であり、DBP吸油量が100~300ml/100gであるものが好ましく、さらに、配合ゴムのムーニー粘度の低減という点から、BET比表面積が60~200m²であり、DBP吸油量が100~250ml/100gであるものが特に好ましい。

【0017】かかるシリカについて市販されているものとしては、たとえば日本シリカ工業(株)製のニブシルVN3、ニブシルAQ、トクシールUR、デグサ社製のウルトラシルVN3、ウルトラシルVN2などがあげられる。

【0018】本発明におけるシリカの配合量としては、前記ジェン系ゴム100重量部に対して1~25重量部であればよい。これは、25重量部を超えると、ゴム組成物の永久変形が大きくなり、リムに接する部分に変形してしまい、リムチェーフィングが生ずるおそれがあるからである。また、ムーニー粘度が高くなり、高負荷による発熱のために焼けが生じやすくなり、押し出し性能が困難になるからである。

【0019】さらに、シリカの配合量は、永久歪みの低減という点から、前記ジェン系ゴム100重量部に対して1~20重量部であるのが好ましく、さらに、ムーニー粘度の低減という点から、1~15重量部であるのが特に好ましい。

【0020】ここで、通常、タイヤの分野においてトレッドゴムにシリカを用いる場合は、ゴムの補強性(耐摩耗性)維持のためにシリカとゴム成分を化学的に結合させるべく、シランカップリング剤をあわせて用いるが、本発明においては、シランカップリング剤を用いないため、セカンドライフ時のリム組みにおいてトウのゴム欠けという問題を生じない。

【0021】つぎに、本発明のゴム組成物には、当該ゴム組成物を加硫する際に加硫促進剤がシリカに吸着して加硫の遅延効果を生じるという問題が生じるのを防ぐべく、ポリエチレングリコールを配合するのが好ましい。

【0022】このポリエチレングリコールは、シリカ表面を物理的または化学的に被覆することにより、シリカの表面に存在するシラノール基やシロキサン基が加硫促進剤を吸着したり、ステアリン酸や酸化亜鉛を吸着する

ことを防ぐ。

【0023】本発明において用いるポリエチレングリコールは、

式(1): $\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{OH}$ (式中、 $n=5\sim100$)

で示される。

【0024】本発明におけるポリエチレングリコールの配合量としては、前記ジェン系ゴム100重量部に対して1~10重量部であればよい。これは、配合量が10重量部を超えると、可塑剤のような役割を果たし、ムーニー粘度、硬度が低下し、永久変形に対して不利となるからである。また、配合量が1重量部未満であると、ムーニー粘度が高くなり過ぎて加工性に劣り、ゴム組成物の永久変形が大きくなり、リム組み時にリムに接する部分に変形してしまい、リムチェーフィングが生ずるおそれがあるからであり、また、高負荷による発熱のために焼けが生じやすくなり、押し出し性能が困難になるからである。さらに好ましくは、1~8重量部である。

【0025】なお、本発明のゴム組成物には、前記成分のほかに、たとえばタルク、クレー、カーボンブラック、ガラスおよびポリアミドなどの補強用短繊維などの充填剤、パラフィン系、アロマ系、ナフテン系のプロセスオイルなどの軟化剤、クマロンインデン樹脂、ロジン系樹脂、シクロペンタジエン系樹脂などの粘着付与剤、イオウ、過酸化合物などの加硫剤、加硫促進剤、ステアリン酸、酸化亜鉛などの加硫助剤、加硫遅延剤、老化防止剤などを、本発明の効果を損なわない範囲で、必要に応じて適宜配合することができる。

【0026】つぎに、本発明のトレッド用ゴム組成物を製造する方法について説明する。

【0027】本発明のトレッド用ゴム組成物は、常法で前記成分を一度に混練して得ることができるが、シリカへのポリエチレングリコールの吸着を優先的に行なわせるという点から、ゴム成分、カーボンブラック、シリカ、ポリエチレングリコールをまず最初に混練りし、その後、軟化剤、粘着付与剤、加硫促進剤、老化防止剤などを混合する。最後に、加硫剤、加硫促進剤、加硫遅延剤を適宜配合するという方法で混練するのが好ましい。

【0028】以上のようにして得られる本発明のゴム組成物は、タイヤのビード部を補強するため、特にビード部のチェーファー部分に好適に用いることができる。ここで、図1にビード部のチェーファー部分を説明するためのビード部付近の概略断面図を示す。図1中、1はチェーファー部、2はサイドウォール部、3はインナーライナー、4はビード、5はビードエイベックス、6はブライである。本発明のビード部補強用ゴム組成物はチェーファー部1に特に好適に用いることができる。なかでも、特に大きい荷重がかかるトラック・バス用タイヤにおいて好適に用いることができる。

【0029】以下に、実施例を用いて本発明をさらに詳

10

20

30

40

50

細に説明するが、本発明はこれらのみに制限されるものではない。

【0030】

【実施例】実施例1～4

(株)神戸製鋼所製1.7リットルバンバリーミキサー*

NR

BR

シリカ

PEG

カーボンブラック

老化防止剤

ステアリン酸

酸化亜鉛

イオウ

加硫促進剤

加硫遅延剤

【0032】ここで、BRとしては宇部興産(株)製のVCR-412(ポリブタジエン中に1,2-シンジオタクチックポリブタジエン繊維を12重量%含む)、シリカとしてはデグサ社製のウルトラシルVN3(BET比表面積:175m²、DBP吸油量:160ml/100g)、ポリエチレングリコールとしては日本油脂(株)製のポリエチレングリコールNo.4000(式中、nは90)、カーボンブラックとしては昭和キャボット(株)製のショウブラックN330、老化防止剤としては大内新興化学工業(株)製のRD(polymer of 2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline)、加硫促進剤としては大内新興化学工業(株)製のTBBS(N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾリル-スルフェンアミド)、加硫遅延剤としてはフレキシス社製のリターダーPVI(N-(シクロヘキシルチオ)フタルイミド)を用いた。

【0033】上述のようにして得られる本発明のビード部補強用ゴム組成物は、タイヤに適用した場合、走行後の永久変形および硬度変化(上昇)が小さいという効果を奏する。かかる効果を評価するためにつぎの試験を行った。結果を表1に示す。

【0034】【試験】

①まず、得られたゴム組成物の加工性、スコーチ(焼け)安定性を評価するために、JIS-K6300にしたがって130℃におけるムーニー粘度(ML₁₊₁₀)およびスコーチタイム(t₁₀)を測定した。加工性に優れるという点から、これらの値は大きいほうがよい。

【0035】②つぎに、走行後の硬度変化を評価するために、得られたゴム組成物を150℃で35分間加硫させたのち、20℃におけるJIS-A硬度(H_s)を測定し、100℃で300時間オープン中で加熱して老化させ、走行後の状態としたのち、再びJIS-A硬度(H_s')を測定した。ついで、式: $(H_s' - H_s) / H_s \times 100$

*を用い、温度:150℃、時間:5分間の条件で、以下に示す配合割合にしたがって本発明のビード部補強用ゴム組成物1～4を製造した。

【0031】

表1に示す配合割合

表1に示す配合割合

表1に示す配合割合

表1に示す配合割合

65重量部

2重量部

3重量部

4重量部

1重量部

3重量部

0.38重量部

により硬度変化率を求めた。経時劣化が小さく、リム組み時にゴム欠けがないという点から、硬度変化率は小さいほうがよい。

【0036】なお、走行後の状態を得るために前記老化条件を採用したのは、従来のビード部補強用ゴム組成物(比較例4)をかかるときの硬度変化およびスウェル変化が、実際に走行させたときのものと類似していたからである。

【0037】③また、リム組み時のゴム欠けの有無を評価するために前記②の老化の前後における破断伸び(E_o(orig.)およびE_o(Aq.))を測定した。これらの値の差(絶対値)が小さいほど、ローテーション時のリム組みでリム切れがおきにくく好ましい。

【0038】④さらに、永久変形を評価するために、定応力での永久歪みを測定した。すなわち、得られたゴム組成物を150℃で35分間加硫して得た厚さ2mmのスラブをJIS 3号ダンベルで打ち抜き、20mmの標線をつける。これを18kg/cm²の定応力で伸長し、100℃のオープン中で24時間放置する。オープンから取り出したのち、応力を取り除き、室温で30分間放置してから、標線間の距離Rを測定した。このRから、

定応力歪み(%) = $(R - 20) / 20 \times 100$

により定応力歪み(永久変形率)を求めた。値が小さいほど永久変形が小さく優れている。

【0039】比較例1～5

表1に示す配合割合にかえたほかは、実施例1と同様にして比較ゴム組成物1～5を得、実施例1と同様の試験を行なった。結果を表1に示す。なお、SBRとしては住友化学工業(株)製のSBR1502を用い、シランカップリング剤としてはビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド(Si69)を用いた。

【0040】

【表1】

表 1

		実施例				比較例				
		1	2	3	4	1	2	3	4	5
配合割合 (重量部)	NR	40	40	60	60	80	40	40	40	40
	BR	60	60	40	40	20	—	60	60	60
	SBR	—	—	—	—	—	60	—	—	—
	シリカ	5	15	5	5	5	5	30	—	5
	PEG	2.5	7.5	2.5	6	2.5	2.5	15	—	2.5
	シラン カップリング剤	—	—	—	—	—	—	—	—	0.4
試験結果	ムーニー粘度 (ML_{1+4})	73.5	79.8	74.5	70.2	76.8	61.4	122	69.8	69.6
	スコーチタイム (t_{10})	10.1	13.1	9.5	12.3	8.9	11.8	14.0	17.6	8.9
	H_s	75	77	74	74	73	71	79	74	76
	H_s'	84	87	83	84	82	83	91	84.5	85
	硬度変化率 (%)	12.0	13.0	12.2	13.5	12.3	16.9	13.9	14.2	12.0
	E_B (Orig.)	268	280	320	270	330	302	298	250	253
	E_B (Ag.)	180	190	250	173	215	250	203	158	160
	永久変形率 (%)	3.4	4.1	3.8	3.6	4.9	5.5	6.5	3.1	3.5

【0041】実施例1と比較例1の評価結果より、天然ゴムの量を増やすと、伸び(E_s)は大きくなるが硬度が低下し、永久変形が大きくなってしまい、リムチェーフィングに不利であるということがわかる。

【0042】また、実施例1と比較例2の評価結果より、SBRを添加すると、伸び(E_s)は大きくなるが、老化後の硬度上昇が大きく、また永久変形が大きくなってしまいうことがわかる。

【0043】また、実施例1と比較例3の評価結果より、シリカの量を増やすとモジュラスが低下し伸び(E_s)が大きくなるが、ムーニー粘度が高くなり、練り生地押出しが困難となること、また、永久変形が大きくなってしまいうことがわかる。

【0044】また、実施例1と比較例4の評価結果よ

り、シリカを添加することにより、伸びが大きくなり、硬度上昇も小さくなることがわかる。

【0045】また、実施例1と比較例5の評価結果より、リム組み時の欠けに対してSi69を添加すると、スコーチが早く焼けやすくなり、期待できるほどの伸びは得られないことがわかる。

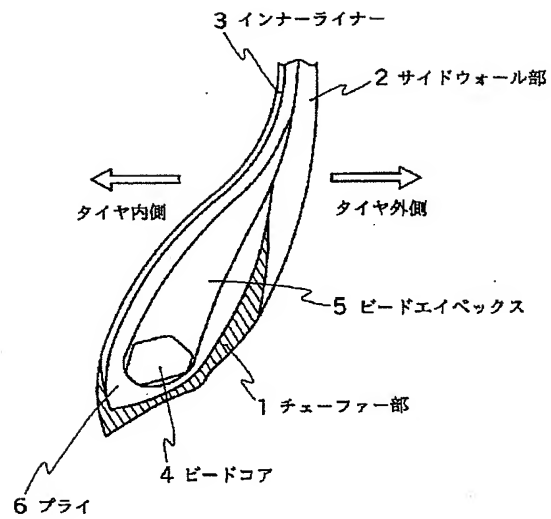
【0046】

【発明の効果】本発明によれば、永久変形および走行後の硬度変化が小さいビード部補強用ゴム組成物を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】ビード部のチェーファー部分を説明するためのビード部付近の概略断面図である。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

// B60C 1/00
15/06

(C08L 7/00
71:02)

識別記号

F I

B60C 1/00
15/06

テーマコード (参考)

Z
C